日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2002年 7月15日

出 願 番 号 Application Number:

特願2002-205972

[ST. 10/C]:

Applicant(s):

[J P 2 0 0 2 - 2 0 5 9 7 2]

出 願 人

富士写真フイルム株式会社

2003年 8月27日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 今井康



【書類名】 特許願

【整理番号】 31-2110

【提出日】 平成14年 7月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G06F 3/033

【発明者】

Ì

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株

式会社内

【氏名】 田中 誠

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】

100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】

03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】

100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗字 百合子

【電話番号】

03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インナータイプタッチパネル、その製造方法及び表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明導電膜付き基板2枚を透明導電膜同士が対向するように 配置してなるタッチパネルの可動基板が偏光膜を有し、かつ表示装置の視認面上 に配置されて用いられるインナータイプタッチパネルの製造方法であって、

可動基板の視認側基材に少なくともハードコート層を付与したセルロースフイルムを用い、該フイルムと他の可動基板を構成する基材とを位相差板を介してインラインで貼り合せる工程を有することを特徴とするインナータイプタッチパネルの製造方法。

【請求項2】 請求項1に記載の製造方法により作製されたインナータイプ タッチパネルであって、視認側の最外層表面の鉛筆硬度が2H以上であることを 特徴とするインナータイプタッチパネル。

【請求項3】 請求項2に記載のインナータイプタッチパネルを用いた表示装置。

【発明の詳細な説明】

 $[0\ 0\ 0\ 1\]$

【発明の属する技術分野】

本発明は、インナータイプタッチパネル、その製造方法及びそれを用いた表示 装置に関する。特に本発明は、高表面硬度と良好な視認性を有するインナータイ プタッチパネル、及びその製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】

タッチパネルには、抵抗膜方式、光学式、静電容量式、超音波式、および電磁 誘導式等の方式がある。これらの中で、抵抗膜方式は、比較的低コストである、 薄型軽量化が容易であるという特徴を有し、ディスプレイの表面に装着するだけ で外部入力が可能となり、現在、特に携帯機器を中心にして広く用いられている 。近年、携帯電話、情報携帯端末などの携帯機器の成長が著しく、太陽光のもと での視認性、および薄型軽量が強く求められている。

2/

抵抗膜方式のタッチパネルは、透明導電膜付き固定基板と透明導電膜付き可動 基板が、透明導電膜同士が向かい合って空間を介して配置されたものである。押 圧によって透明導電膜同士が接触した際の膜の抵抗値を検出することによって接 触位置を検出する。通常、タッチパネルは、ディスプレイ表面に装着される。こ の場合、空気層が2層となり、各空気界面での反射による視認性の低下が著しく 、さらに装置自体が厚くなるという問題点があった。

これに対して、特開平5-127822号公報、および月刊ディスプレイ199年1月号69頁に偏光板と液晶セルの間に抵抗膜式タッチパネルの機能を挿入したインナータイプタッチパネルの提案がされている。この方式によれば、偏光板と位相差板とを組み合わせた円偏光板を液晶セルに対しタッチパネル部より外側(視認側)に配置することで、タッチパネル内部の界面反射が著しく低減され、視認性が向上する。しかしながら、インナータイプタッチパネルでは入力側表面に、偏光板の保護フイルムであるセルロースエステルフイルムが配置されるため、入力側表面の耐擦傷性、及び視認性は必ずしも十分とは言えなかった。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、耐擦傷性、視認性を改善したインナータイプタッチパネルを 生産性よく低コストで提供することにある。さらには、耐擦傷性、視認性が改善 されたインナータイプタッチパネルを用いた表示装置を提供することにある。

[0004]

【課題を解決するための手段】

上記目的は、下記構成の本発明により達成される。

1. 透明導電膜付き基板 2 枚を透明導電膜同士が対向するように配置してなる タッチパネルの可動基板が偏光膜を有し、かつ表示装置の視認面上に配置されて 用いられるインナータイプタッチパネルの製造方法であって、

可動基板の視認側基材に少なくともハードコート層を付与したセルロースフイルムを用い、該フイルムと他の可動基板を構成する基材とを位相差板を介してインラインで貼り合せる工程を有することを特徴とするインナータイプタッチパネルの製造方法。

- 2. 上記1に記載の製造方法により作製されたインナータイプタッチパネルであって、視認側の最外層表面の鉛筆硬度が2H以上であることを特徴とするインナータイプタッチパネル。
 - 3. 上記2に記載のインナータイプタッチパネルを用いた表示装置。

[0005]

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を詳しく説明する。

本発明のインナータイプタッチパネル(以下、単に「本発明のタッチパネル」とも言う)は、透明導電膜を備えた2枚の基板が透明導電膜が対向するように配置されてなる。2枚の基板のうち、表示素子に近い側の基板は固定基板で、対向するもう1枚の基板は可動基板である。さらに、本発明のタッチパネルは可動基板が偏光膜を有し、表示装置において視認面上に配置されインナータイプタッチパネルとして使用される。

本発明のインナータイプタッチパネルの一例が、図1の概略断面図として示されている。この図1に基づいてインナータイプタッチパネル構成の概略を説明するが、本発明のインナータイプタッチパネルはこの例に限定されない。

図1において、固定基板であるガラス基板1及び該ガラス基板1よりも視認側に設けられた可動基板である位相差板4に各々透明導電膜2が形成されており、かつこれら2枚の基板が透明導電膜同士が対向するように設置されタッチパネル部を構成している。この2つの透明導電膜間に若干の空間を形成するためのドットスペーサー3が設けられている。位相差板4上には偏光膜5が設けられ、偏光膜5上には透明保護フイルムが設けられている。この位相差板4、偏光膜5、および透明保護フイルム6で偏光板を構成している。透明保護フイルム6はセルロースエステルフイルムであり、さらに該フィルムを基材としハードコート層7が設けられている。

このような本発明のインナータイプタッチパネルにおいて、最外層表面の鉛筆 硬度は好ましくは2 H以上、より好ましくは3 H以上、さらに好ましくは4 H以上とするのが、耐擦傷性を改善する上で望ましい。

また、視認性を向上させるために、ハードコート層上にさらに高屈折率層と低

屈折率層とからなる反射防止層を設けることが好ましい。

[0006]

(セルロースエステルフイルム)

本発明において偏光膜の保護フイルム、ハードコート層の基材等として用いられるセルロースエステルは、発明協会公開技法2001-1745に詳しく記述されている。原料綿については7頁の「4.セルロースアシレート原料綿」、溶液およびフイルムの作製、溶媒に関しては12頁の「6.セルロースアシレート溶液の有機溶媒」、添加剤に関しては16頁の「7.セルロースアシレートへの添加剤」、製造工程に関しては22頁の「8.セルロースアシレートフイルムの製造工程」および25頁の「9.流延、乾燥、延伸工程」、表面処理に関しては30頁の「10.表面処理」、下塗り、バック素材に関しては32頁の「11.下塗り、バック素材」、機能層に関しては32頁の「12.機能層」に記載されている。

本発明のインナータイプタッチパネルの製造において、ハードコート層をセルロースフイルムに付与し、該フイルムは可動基板の他の基材と位相差板を介してインラインで貼り合わされる。すなわち、可動基板の他の基材(偏光膜の保護フイルム、偏光膜、位相差板、透明導電膜など)を作製する工程に引き続き、ハードコート層付きフイルムとの貼り合わせ工程が一貫して行われる。例えば、後述するように、偏光膜作製の工程と一貫した工程で、セルロースエステルフイルムは偏光膜と貼り合わされる。このようにインラインで張り合わせることは、性能及び生産効率の上で好ましい。

[0007]

セルロースフイルムは偏光膜と貼り合せる際は、予め鹸化処理を行うことが好ましい。鹸化処理は、鹸化液を塗布することで行う。塗布方法としては、ディップコーティング法、カーテンコーティング法、エクストルージョンコーティング法、バーコーティング法およびE型塗布法を挙げることができる。鹸化処理塗布液の溶媒は、鹸化液の透明支持体に対して塗布するために濡れ性が良く、また鹸化液溶媒によって透明支持体表面に凹凸を形成させずに、面状を良好なまま保つ溶媒を選択することが好ましい。具体的には、アルコール系溶媒が好ましく、イ

ソプロピルアルコールが特に好ましい。また、界面活性剤の水溶液を溶媒として使用することもできる。鹸化塗布液のアルカリは、上記溶媒に溶解するアルカリが好ましく、KOH、NaOHがさらに好ましい。鹸化塗布液のpHは10以上が好ましく、12以上がさらに好ましい。

酸化時の反応条件は、室温で1秒以上5分以下が好ましく、2秒以上1分以下がさらに好ましく、3秒以上30秒以下が特に好ましい。酸化反応後、酸化液塗布面を水洗することが好ましい。

[0008]

(ハードコート層)

ハードコート層の形成には、硬化性樹脂を用いることができる。硬化性樹脂として、熱硬化性樹脂及び活性エネルギー線硬化性樹脂等が挙げられる。ハードコート層としては、活性エネルギー線硬化性樹脂から形成された樹脂層であるか、あるいは該樹脂を含むハードコート層であることが好ましい。

[0009]

上記熱硬化性樹脂としては、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の プレポリマーの架橋反応を利用するものが挙げられる。活性エネルギー線硬化性 樹脂については、詳しく後述する。

[0010]

ハードコート層の鉛筆硬度は好ましくは2H以上、より好ましくは3H以上、さらに好ましくは4H以上である。またハードコート層を高硬度化するために、有機または無機微粒子などを混合しても構わない。更に鉛筆硬度向上のためには、ハードコート層の厚みを通常の3~10μmよりも厚くすることが効果的であるが、ハードコート層の割れが生じやすい等、脆性破壊の問題が発生することがあるため、表面弾性率を4.5GPa以上9GPa以下の範囲、かつ表面弾性率とハードコート層厚みの三乗との積を30KPa・mm³以上700KPa・mm³以下の範囲に制御したハードコート層を用い、ハードコート層の硬度と脆性破壊を避けることとの両立を図ることも好ましい。また、硬度と脆性破壊を避けることとの両立を図ることも好ましい。また、硬度と脆性破壊を避けることとの両立を図ることも好ましい。また、硬度と脆性破壊を避けることとの両立を図るために、ハードコート層の膜厚を薄くし、基材としてのセルロースエステルフイルムに無機粒子及び/または有機微粒子を混合したり、あ

るいはこれと共に多官能モノマーを混合して該モノマーを架橋すること等により、セルロースエステルフイルムの硬度を上げることも好ましい。この場合、該セルロースエステルフィルムの成分と無機粒子及び/または有機微粒子を混合し、さらには多官能モノマーを混合・架橋して高硬度層を形成し、これを低硬度のセルロースエステルフイルムに積層することがより好ましい。積層する方法としては、共流延による方法、塗布による方法などが挙げられる。

[0011]

本発明でハードコート層は、活性エネルギー線硬化性樹脂から形成された樹脂 層であることが特に好ましい。以下、活性エネルギー線硬化性樹脂を説明する。

前記活性エネルギー線硬化性樹脂を硬化するための活性エネルギー線としては、放射線、ガンマー線、アルファー線、電子線、紫外線等が挙げられるが、紫外線が好ましい。活性エネルギー線の照射により形成される活性エネルギー線硬化樹脂層は、架橋しているポリマーを含んでもよい。架橋しているポリマーを含む活性エネルギー線硬化層は、活性エネルギー線硬化性樹脂、好ましくは多官能モノマーと重合開始剤を含む塗布液を上記のセルロースエステルフイルムなどの基材上に塗布し、活性エネルギーの照射により多官能モノマーを重合させることにより形成できる。多官能性モノマーの官能基としては、エチレン性不飽和二重結合基が好ましい。

[0012]

上記多官能モノマーは、多価アルコールとアクリル酸またはメタクリル酸とのエステルであることが好ましい。多価アルコールの例には、エチレングリコール、1,4ーシクロヘキサノール、ペンタエリスリトール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ジペンタエリスリトール、1,2,4ーシクロヘキサノール、ポリウレタンポリオールおよびポリエステルポリオールが含まれる。これらの中では、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールおよびポリウレタンポリオールが好ましい。二種類以上の多官能モノマーを併用してもよい。

[0013]

多官能モノマーとしては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレー

ト、1,4 - ジクロヘキサンジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート)、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールへキサ(メタ)アクリレート、1,2,3 - シクロヘキサンテトラメタクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート、1,4 - ジビニルベンゼン、4 - ビニル安息香酸 - 2 - アクリロイルエチルエステル、1,4 - ジビニルシクロヘキサノン、ジビニルスルホン、メチレンビスアクリルアミドおよびメタクリルアミド、ビス(4 - メタクリロイルチオフェニル)スルフィド、ビニルナフタレン、ビニルフェニルスルフィド、4 - メタクリロキシフェニルー4 'ーメトキシフェニルチオエーテルなどが挙げられる。上記モノマーは2種以上併用してもよい。

$[0\ 0\ 1\ 4]$

本発明では多官能モノマーとしてエチレン性不飽和基を有するモノマーに加えて、架橋性官能基を有する化合物を併用すると、高硬度化して好ましい。

架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタン、テトラメトキシシランのような金属アルコキシドも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。すなわち、本発明において架橋性官能基は、すぐには反応を示すものではなくとも、分解した結果反応性を示すものであってもよい。開環重合性の架橋性官能基が好ましく、エポキシ基が特に好ましい。架橋性官能基を有する化合物はモノマーであってもポリマーであってもよい。

[0015]

前記エポキシ系化合物としては、テトラメチレングリコールジグリシジルエー

テル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル、2ーヒドロキシー3ーフェノキシプロピルアクリレート、ビスフェノールAージエポキシーアクリル酸付加物等のエポキシエステルや、脂環式エポキシ等のモノマーおよびオリゴマーやその他、特開平11-209717号、同6-157819号等に記載の化合物が上げられる。架橋性官能基を有する化合物を加える場合は、多官能モノマー中、5~50質量%が好ましく、10~40質量%がより好ましい。

[0016]

ハードコート層としての活性エネルギー線硬化樹脂層に、無機微粒子を添加することで架橋収縮率を改良し、塗膜の硬度を上げることができる。無機微粒子としては硬度が高いものが好ましく、モース硬度が6以上の無機微粒子が好ましい。例えば、二酸化ケイ素粒子、二酸チタン粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化アルミニウム粒子が含まれる。

[0017]

これらの無機微粒子の平均粒子径は、1 nm以上400 nm以下、より好ましくは5 nm以上200 nm以下、さらに好ましくは10 nm以上100 nm以下の微粒子を10質量%以上60質量%以下、より好ましくは15質量%以上50質量%以下、より好ましくは20質量%以上45質量%以下添加させる。1 nm以下では分散が難しく凝集粒子ができ、400 nm以上ではヘイズが大きくなり、どちらも透明性を落としてしまい好ましくない。

$[0\ 0\ 1\ 8]$

無機微粒子の添加量は、活性エネルギー線硬化層の全量の1以上99質量%以下であることが好ましく、10以上90質量%以下であることがより好ましく、20以上80質量%以下であることがさらに好ましく、40以上60質量%以下であることが最も好ましい。

[0019]

一般に無機微粒子はバインダーポリマー(活性エネルギー線硬化樹脂)との親 和性が悪いため単に両者を混合するだけでは界面が破壊して、膜が割れやすく、 耐傷性を改善することは困難である。無機微粒子とバインダーポリマーとの親和性を改良するため、無機微粒子表面を有機セグメントを含む表面修飾剤(表面処理剤)で処理することができる。表面処理剤としては、一方で無機微粒子と結合を形成し、他方でバインダーポリマーと高い親和性を有するものであることが好ましい。

無機微粒子の金属原子と結合を生成し得る官能基を有する化合物としては、シラン、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム等の金属アルコキシド化合物や、リン酸、スルホン酸、カルボン酸基等のアニオン性基を有する化合物が好ましい。これらの化合物はまた、バインダーポリマーとは化学的に結合することが好ましく、末端にビニル性重合基等を導入したものが好適である。例えば、エチレン性不飽和基を重合性基および架橋性基として有するモノマーからバインダーポリマーを合成する場合は、金属アルコキシド化合物またはアニオン性基含有化合物の末端にエチレン性不飽和基を有していることが好ましい。

[0020]

以下に表面処理剤の具体例を挙げる。

有機金属化合物の表面処理剤例

- a)シラン含有有機化合物
- a-1 $H_2C = C H C O O C_4 H_8 O S i (O C_4 H_9) 3$
- a-2 (H₂C = C H C O O C₄H₈O) ₂S i (O C₄H₉) ₂
- a-3 (H₂C = C H C O O C₄H₈O) ₃S i O C₄H₉
- a 4 $H_2C = CHCOOC_3H_6OSi$ (OC_4H_9) 3
- a-5 (H₂C = C H C O O C₃H₆O) ₂S i (O C₄H₉) ₂
- a 6 (H₂C = C H C O O C₃H₆O) ₃S i O C₄H₉

[0021]

- b)アルミニウム含有有機化合物
- b-1 $H_2C = C H C O O C_4 H_8 O A I (O C_4 H_9) 2$
- b-2 $H_2C = C H C O O C_3 H_6 O A I (O C_3 H_7) 2$
- b-3 $H_2C = C H C O O C_2 H_4 O A 1 (O C_2 H_5) 2$
- b-4 $H_2C = C H C O O C_2H_4O C_2H_4O A 1 (O C_2H_4O C_2H_5) 2$

- b-5 $H_2C=C$ (CH_3) $COOC_4H_8OAI$ (OC_4H_9) 2
- b-6 $H_2C = C H C O O C_4 H_8 O A 1 (O C_4 H_9) O C_4 H_8 C O O C H = C$

 H_2

- b-7 $H_2C = C H C O O C_2H_4O A 1 {O (1,4-p h)} 2$ $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 2 & 2 \end{bmatrix}$
- c) ジルコニウム含有有機化合物
- c-1 $H_2C = C H C O O C_4 H_8 O Z r (O C_4 H_9) 3$
- c-2 $H_2C = C H C O O C_3H_7O Z r (O C_3H_7) 3$
- c-3 $H_2C = C H C O O C_2H_4O Z r (O C_2H_5) 3$
- c-4 $H_2C=C$ (CH_3) $COOC_4H_8OZr$ (OC_4H_9) 3
- c-5 {CH₂=C (CH₃) COO₁ ₂Z r (OC₄H₉) ₂ [0023]
- d) チタニウム含有有機化合物
- d-1 {H₂C = C (CH₃) COO} ₃T i OC₂H₄OC₂H₄OCH₃
- d-2 T i $\{OCH_2C (CH_2OC_2H_4CH=CH_2) \ _2C_2H_5\}$ 4
- d-3 $H_2C = C H C O O C_4 H_8 O T i (O C_4 H_9) 3$
- d-4 $H_2C = C H C O O C_3H_7O T i (O C_3H_7) 3$
- d-5 $H_2C = CHCOOC_2H_4OT i (OC_2H_5) 3$
- d-6 $H_2C=CHCOOSiOTi$ (OSiCH₃)₃
- d-7 $H_2C=C$ (CH_3) $COOC_4H_8OT$ i (OC_4H_9) 2 (OO24)

アニオン性官能基含有表面処理剤例

- e)リン酸基含有有機化合物
- e-1 $H_2C=C$ (CH_3) $COOC_2H_4OPO$ (OH) 2
- e-2 $H_2C=C$ (CH_3) $COOC_2H_4OCOC_5H_{10}OPO$ (OH) 2
- e 3 $H_2C = C H C O O C_2 H_4 O C O C_5 H_{10} O P O (O H)_2$
- e-4 $H_2C=C$ (CH_3) $COOC_2H_4OCOC_5H_{10}OPO$ (OH) 2
- e 5 $H_2C = C$ (CH_3) $COOC_2H_4OCOC_5H_{10}OPOCI_2$
- e 6 $H_2C = C$ (CH_3) $COOC_2H_4CH$ $\{OPO(OH)_2)_2$

- e-7 $H_2C=C$ (CH_3) $COOC_2H_4OCOC_5H_{10}OPO$ $(ONa)_2$
- e 8 $H_2C = CHCOOC_2H_4OCO(1, 4-ph)$ $C_5H_{10}OPO(OH)$ 2
- e-9 (H₂C=C (CH₃) COO) ₂CHC₂H₄OCOC₅H₁₀OPO (OH) ₂

[0025]

- f)スルホン酸基含有有機化合物例
- f 1 $H_2C = C$ (CH_3) $COOC_2H_4OSO_3H$
- f-2 $H_2C=C$ (CH_3) $COOC_3H_6SO_3H$
- f 3 $H_2C = C$ (CH_3) $COOC_2H_4OCOC_5H_{10}OSO_3H$
- f 4 $H_2C = C H C O O C_2H_4O C O C_5H_{10}O S O_3H$
- f 5 $H_2C = C H C O O C_{12}H_{24} (1, 4-p h) S O_3H$
- g)カルボン酸基含有有機化合物例
- g-1 $H_2C = C H C O O (C_5 H_{10}C O O)_2H$
- g 2 $H_2C = C H C O O C_5 H_{10}C O O H$
- g 3 $H_2C = C H C O O C_2H_4O C O (1, 2-p h) C O O H$
- g-4 $H_2C=CHCOO(C_2H_4COO)_2H$
- g 5 $H_2C = C$ (CH_3) $COOC_5H_{10}COOH$
- g-6 $H_2C=CHCOOC_2H_4COOH$
- ここでphはフェニル基を示す。

[0027]

これらの無機微粒子の表面処理は、溶液中でなされることが好ましい。表面処理剤を溶解した溶液に無機微粒子を添加し、超音波、スターラー、ホモジナイザー、ディゾルバー、サンドグラインダーを用いて、撹拌、分散することが好ましい。

[0028]

表面処理剤を溶解する溶液としては、極性の大きな有機溶剤が好ましい。具体的には、アルコール、ケトン、エステル等の公知の溶剤が挙げられる。

[0029]

表面修飾した無機微粒子溶液に、上記の多官能モノマーと光重合開始剤を加え 活性エネルギー線硬化塗布液とすることができる。

[0030]

光重合開始剤の例としては、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーのケトン、ベンゾイルベンゾエート、ベンゾイン類、αーアミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイドおよびチオキサントン類が含まれる。

特に、光開裂型の光ラジカル重合開始剤が好ましい。光開裂型の光ラジカル重合開始剤については、最新UV硬化技術(P.159,発行人;高薄一弘,発行所;

(株)技術情報協会、1991年発行)に記載されている。

市販の光開裂型の光ラジカル重合開始剤としては、日本チバガイギー(株)製のイルガキュア(651,184,907)等が挙げられる。

光重合開始剤に加えて、光増感剤を用いてもよい。光増感剤の例には、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリーn-ブチルホスフィン、およびチオキサントンが含まれる。また、架橋性官能基を有する化合物を併用する場合には、光カチオン性重合開始剤を併用することが好ましく、好ましい光カチオン重合開始剤としては、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウムなどのオニウム塩が挙げられる。これらの具体例としては特開平11-209717号、同6-157819号等に記載の化合物が挙げられる。

[0031]

光重合開始剤は、多官能モノマー100質量部に対して、0.1乃至15質量 部の範囲で使用することが好ましく、1乃至10質量部の範囲で使用することが さらに好ましい。

光重合反応は、活性エネルギー線硬化層の塗布および乾燥後、紫外線照射により実施することが好ましい。

[0032]

本発明では、セルロースエステルフイルム上に活性エネルギー線硬化性塗料を ディッピング法、スピナー法、スプレー法、ロールコーター法、グラビア法、ワ イヤーバー法等の公知の薄膜形成方法で形成、乾燥、活性エネルギー線照射して ハードコート層を形成するができる。

[0033]

本発明において、ハードコート層の耐擦傷性の評価方法としては、鉛筆硬度評価法、微小硬度計による表面硬度測定法、テンシロンによる弾性率測定法等が挙げられるが、JIS K5400で規定する鉛筆硬度評価方法が好ましい。

[0034]

本発明では、上記ハードコート層上に、低屈折率層と高屈折率層とからなる高 表面硬度の耐擦傷性に優れた反射防止層を設けることができる。

上記低屈折率層および高屈折率層は、活性エネルギー線の照射により硬化する硬化性樹脂を主体とする層であることが好ましく、特に高屈折率層は活性エネルギー線の照射により硬化する硬化性樹脂と金属酸化物微粒子からなる層であることが好ましい。活性エネルギー線の照射により硬化する硬化性樹脂としては、同一分子内に2個以上のアクリル基を有する硬化性樹脂が好ましい。具体例としては、エチレングリコールジアクリレート、1,6一へキサンジオールジアクリレート、ビスフェノールーAジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ベンタエリスリトールトリアクリレート、ベンタエリスリトールキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールへキサアクリレート等のポリオールポリアクリレート類、ポリイソシアネート硬化性樹脂とヒドロキシエチルアクリレート等の水酸基含有アクリレートの反応によって得られる多官能のカンアクリレート、ポリエポキシ硬化性樹脂とヒドロキシエチルアクリレート等の水酸基含有アクリレート(メタアクリレート)の反応によって得られる多官能のエポキシアクリレート等を挙げることができる。

[0035]

金属酸化物微粒子としては、平均粒子サイズが100nm以下、好ましくは50nm以下の二酸化チタン(例、ルチル、ルチル/アナターゼの混晶、アナターゼ、アモルファス構造)、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム粒子、酸化アルミニウム粒子などの屈折率が1.6より大きいものが挙げられる。屈折率が大きい二酸化チタンが添加量が少なくでき好ましい。

[0036]

無機微粒子と硬化樹脂との親和性を増すため、無機微粒子表面を有機セグメントを含む表面処理剤で処理することが好ましく、表面処理剤は、無機微粒子と結合を形成するか無機微粒子に吸着しうる官能基と、他方で活性エネルギー線の照射により硬化する硬化性樹脂と高い親和性を有するものが好ましい。

無機微粒子に結合もしくは吸着し得る官能基を有する表面修飾剤としては、シラン、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム等の金属アルコキシド硬化性樹脂や、リン酸基、硫酸基、スルホン酸基、カルボン酸基等のアニオン性基を有する表面処理剤が好ましい。さらに硬化樹脂との親和性の高い官能基としては単に有機成分と親水性を合わせただけのものでもよいが、有機成分と化学的に結合しうる官能基が好ましく、特にエチレン性不飽和基が好ましい。

本発明において好ましい金属酸化物微粒子の表面処理剤は、金属アルコキシドもしくはアニオン性基とエチレン性不飽和基を同一分子内に有する硬化性樹脂やカルボン酸等のアニオン性基を有するアクリル酸共重合ポリマー等である。

[0037]

これら表面修飾剤の代表例として以下の不飽和二重結合含有のカップリング剤や、リン酸基含有有機硬化性樹脂、硫酸基含有有機硬化性樹脂、カルボン酸基含有有機硬化性樹脂等が挙げられる。

- S-1 $H_2C=C$ (X) $COOC_3H_6S$ i (OCH₃) 3
- S-2 $H_2C=C$ (X) $COOC_2H_4OT$ i (OC_2H_5) 3
- S-3 $H_2C=C$ (X) $COOC_2H_4OCOC_5H_{10}OPO$ (OH) 2
- S-4 $(H_2C=C (X) COOC_2H_4OCOC_5H_{10}O) _2POOH$
- S 5 $H_2C = C$ (X) $C O O C_2H_4O S O_3H$
- S-6 $H_2C=C$ (X) COO ($C_5H_{10}COO$) $_2H$
- S-7 $H_2C=C$ (X) $COOC_5H_{10}COOH$
- (X=H、あるいはCH₃を表す)

[0038]

これらの無機微粒子の表面処理は、溶液中でなされることが好ましい。無機微粒子を機械的に微細分散するときに、一緒に表面処理剤を存在させるか、または

無機微粒子を微細分散したあとに表面処理剤を添加して攪拌するか、さらには無機微粒子を微細分散する前に表面処理を行って(必要により、加温、乾燥した後に加熱、またはpH変更を行う)、そのあとで微細分散を行う方法でも良い。

表面処理剤を溶解する溶液としては、極性の大きな有機溶剤が好ましい。具体的には、アルコール、ケトン、エステル等の公知の溶剤が挙げられる。

[0039]

本発明において高屈折率層の硬化には、活性エネルギー線として、放射線、ガンマー線、アルファー線、電子線、紫外線などが用いられる。その中でも紫外線を用いてラジカルを発生させる重合開始剤を添加し、紫外線により硬化させる方法が特に好ましい。

[0040]

紫外線によりラジカルを発生させる重合開始剤の例としてはアセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーのケトン、ベンゾイルベンゾエート、ベンゾイン類、αーアシロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイドおよびチオキサントン等の公知のラジカル発生剤が使用できる。また上記で挙げたように通常、光酸発生剤として用いられるスルホニウム塩やヨードニウム塩なども紫外線照射によりラジカル発生剤として作用するため、本発明ではこれらを単独で用いてもよい。また、感度を高める目的で重合開始剤に加えて、増感剤を用いてもよい。増感剤の例には、nーブチルアミン、トリエチルアミン、トリーnーブチルホスフィン、およびチオキサントン誘導体等が含まれる。

$[0\ 0\ 4\ 1]$

重合開始剤は、単独でも複数開始剤を組み合わせて用いてもよい。重合開始剤の添加量としては、高屈折率層を形成するための硬化性組成物中に含まれる硬化性樹脂の総質量に対し、0.1乃至15質量%の範囲で使用することが好ましく、1乃至10質量%の範囲で使用することがさらに好ましい。

[0042]

これらの活性エネルギー線の照射により硬化する硬化性樹脂と金属酸化物微粒子からなる高屈折率層の屈折率は1.6以上、更に1.65以上が好ましく、低屈折率層の屈折率よりも0.2以上大きいことが好ましい。

[0043]

低屈折率層には、高屈折率層に使用する活性エネルギー線の照射により硬化する硬化性樹脂と同様の硬化性樹脂を使用することができる。使用する樹脂の硬化後の屈折率は、1.6以下が好ましく、金属酸化物微粒子としては屈折率の小さな二酸化ケイ素が好ましい。

低屈折率層の屈折率は1.45以上1.6以下であることが好ましく、1.4 5以上1.55以下であることがより好ましい。

[0044]

これらの高屈折率層と低屈折率層は、それぞれ厚み50~100 n mの範囲で 塗布され、反射防止の効果を大きくするために光学距離(屈折率×厚み)を観測 波長の4分の1にすることが好ましい。

本発明では、高屈折率層と低屈折率層は、ハードコート層上に上記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の塗布液を、高屈折率層、低屈折率層の順にスピナー法、グラビア法、ワイヤーバー法等の公知の薄膜形成方法で塗布し、乾燥、活性エネルギー線照射して、硬化させることにより作製することができる。

[0045]

上記低屈折率層と高屈折率層とからなる反射防止層の反射率(正反射率)は、3.0%以下であることが好ましく、1.5%以下であることがさらに好ましい。

[0046]

上記反射防止層の防汚性を向上させるために、低屈折率層にフッ素および/またはケイ素を含有する硬化樹脂を含有させたり、低屈折率層上にフッ素および/またはケイ素を含有する硬化樹脂を含有する層を設けることもできる。

低屈折率層に含有される上記硬化樹脂は、硬化前の硬化性樹脂として例を挙げれば、公知のフッ素含有硬化性樹脂やケイ素含有硬化性樹脂、さらにはフッ素含有ブロックとケイ素含有ブロックを有する硬化性樹脂が挙げられる。なかでも、低屈折率層を主として構成する硬化樹脂および/または金属酸化物等と、相溶性の良いセグメントとフッ素および/またはケイ素を含有するセグメントとを有する硬化性樹脂が好ましく、その硬化物を低屈折率層が含有することで、表面にフ

ッ素あるいはケイ素を偏在させることができる。

[0047]

フッ素および/またはケイ素を含有する硬化性樹脂としては、フッ素あるいは ケイ素を含有するモノマーと他の親水性あるいは親油性のモノマーとのブロック 共重合体、あるいはグラフト共重合体が挙げられる。

上記フッ素含有モノマーとしては、ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、パーフルオロアルキルスルホンアミドエチルアクリレート、パーフルオロアルキルアミドエチルアクリレート等に代表されるパーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる

ケイ素含有モノマーとしては、ポリジメチルシロキサンと(メタ)アクリル酸 等の反応によるシロキサン基を有するモノマーが挙げられる。

上記親水性あるいは親油性のモノマーとしては、メチルアクリレート等の(メ タ)アクリル酸エステル、末端に水酸基含有ポリエステルと(メタ)アクリル酸 のエステル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール の(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。

[0048]

市販の硬化性樹脂としては、パーフルオロアルキル鎖のミクロドメイン構造を有するアクリル系オリゴマーのデフェンサMCF-300、312、323等、パーフルオロアルキル基・親油性基含有オリゴマーのメガファックF-170、F-173、F-175等、パーフルオロアルキル基・親水性基含有オリゴマーのメガファックF-171等(大日本インキ化学(株)製)や、表面移行性に優れたセグメントと樹脂に相溶するセグメントよりなるビニルモノマーのブロックポリマーであるフッ化アルキル系のモディパーF-200、220、600、820等、シリコン系のモディパーFS-700、710等(日本油脂(株)製)が挙げられる。

[0049]

低屈折率層の上に防汚性の層を設けるには、既に述べたことであるが、フッ素 および/またはケイ素を含有した低表面エネルギー性の硬化性樹脂が好ましく、 具体的には、特開昭57-34526号、特開平2-19801号、特開平3-17901号公報等に記載のフッ化炭化水素基を含有するシリコン硬化性樹脂、フッ化炭化水素基含有ポリマー等が挙げられる。

[0050]

(位相差板)

本発明では、位相差板として、公知の位相差板を用いることができる。この位相差板の一方または、両方に吸湿を防止するバリア層などの機能層を設けても構わない。また本位相差板は延伸されていることが好ましく、空中、水中または水蒸気中で延伸しても構わない。またレターデーションを調整するため、少なくとも1種類以上のレターデーション調整剤を添加しても構わない。

[0051]

(偏光板(偏光膜)およびタッチパネル用基板)

偏光板は、偏光膜およびその両側に配置された2枚の透明保護フイルムからなる。一方の保護フイルムとして、位相差板を用い、他方の保護フイルムとして、セルロースエステルフイルムを用いて貼り合わせをしてもよいし、両側ともセルロースエステルフイルムを用いて貼り合わせを行った後に位相差板を粘着剤で貼り合わせてもよい。

本発明では、偏光膜の視認側の保護フイルムとしては、セルロースエステルフ イルムを用い、該フイルム上にハードコート層を直接設けることが、フイルムの 使用枚数を減らし、低コスト化が図れるので、好ましい。

また、同じ意味で、タッチパネル部を構成する2枚のタッチパネル用基板のうち少なくとも視認側の1枚の基板は位相差板を用い、この位相差板を偏光膜の一方の保護フイルムとして用いることが好ましい。

[0052]

偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエン系 偏光膜がある。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコ ール系フイルムを用いて製造する。

偏光膜は、ポリビニルアルコール系フイルムをヨウ素系、二色性染料で染色、 延伸され製造され、延伸後に保護フイルムや位相差板と貼り合わされる。 本発明では、視認側の保護フイルムとしては、ハードコート層の基材を兼ねるセルロースフイルムを用い、セルロースフイルムをけん化処理した後、偏光膜と貼り合せることができる。この際、セルロースフイルムと偏光膜との貼り合わせ工程は、偏光膜の作製工程と一貫して行うことが、性能及び生産性効率の上で好ましい。さらに、同時に位相差板も偏光膜と貼り合せるのが好ましい。

位相差板の遅相軸と偏光膜の透過軸の関係が適用される液晶表示装置の種類により異なるが、本発明の液晶表示装置の場合は、実質的に45度となるように配置することが好ましい。

[0053]

(タッチパネル)

本発明でタッチパネルは、表示素子に近い側の固定基板と、対向する可動基板とを有する。固定基板と可動基板の対向面に、それぞれ透明導電膜を備えている。固定基板及び可動基板は、表示品質を高めるため、透明な光学材料で形成されていることが好ましく、特に本構成のタッチパネルの場合は、複屈折の小さな透明基板を用いることが好ましい。

固定基板に用いられる材料としては、例えば、ガラス、非晶性フイルム、ポリエーテルサルフォン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエチレンテレフタレート、セルロースエステル、環状オレフィンなどのポリマーフィルムなどが挙げられる。

また、可動基板としては、本発明では位相差板を用いることが好ましく、さらに前述したようにハードコート層の基材兼保護膜であるセルロースエステルフイルムと同時に偏光膜と貼り合わせて作製したものを用いることが好ましい。しかし、本発明に用いられる位相差板は、タッチパネルとは別に設けても構わないし、固定基板、可動基板のどちらか、または、両方に用いても構わない。位相差板がセルロースエステルフイルムからなる場合は、可動基板として用いることが特に好ましい。

2枚の基板それぞれに設けられた透明導電膜の間にはギャップが形成される。 ギャップ間には通常空気層が存在するが、オプティカル・マッチングを取るため に透明電極と屈折率の近い液体を充填させることもできる。また、透明導電膜の 基板側にアンダーコート層、または、基板と反対側にオーバーコート層を付与し、 光反射を低減させることもできる。 スティッキング性をなくし、耐久性を改善するために、 透明導電膜表面は粗面化されていてもよい。

ギャップ間にはスペーサを設けることができる。スペーサとしては、ドット状スペーサや、固定基板と可動基板との周辺部に設けた貼合せ材などが用いられる。ドット状スペーサとしては、例えば0.005~1.0mm程度の高さのものが好ましい。

[0054]

タッチパネルによるデータ入力位置検出の方式は、デジタル式(マトリクス式)、アナログ式のどちらでも用いることができる。

デジタル式(マトリクス式)では、固定基板の透明導電膜(例えばX列)と可動基板の透明導電膜(例えばY列)とによりマトリクスを形成し、押圧による透明導電膜同士の接触位置に対応して、データ位置を検出することができる。

アナログ式では、例えば、固定基板のX軸方向の両端部、および、可動基板の Y軸方向の両端部に電極を形成し、押圧により透明電極同士が接触し、接触位置 により生じるX方向、Y方向の抵抗値を検出することによって、データ入力位置 を検出することができる。

本発明においては、タッチパネルは表示素子とともに用いられることが好ましいが、タッチパネル部が表示部とは別々になっていても構わないし、両者が一体となっていても構わない。

[0055]

(透明導電膜)

本発明のタッチパネルに用いる透明導電膜としては、表面抵抗率は、2000 Ω / \square 以下であることが好ましく、 1000Ω / \square 以下であることがさらに好ましい。 さらに好ましくは 100Ω / \square 以上 900Ω / \square 以下である。

[0056]

上記表面抵抗率の透明導電膜は、基板表面に導電性微粒子分散物、金属アルコキシド溶液などを塗布することによって設けても構わないし、基板形成用溶液と共に導電性微粒子分散物、金属アルコキシド溶液などを共流延することによって

設けても構わない。また、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、CVD法などの真空成膜法によっても、大気圧での気相成長法によって透明導電膜を形成しても構わない。これらの方法のなかで、好ましくはスパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、特に好ましくはスパッタリング法である。また、これらの方法を併用することも可能である。

透明導電膜は、基板の片面のみに設けても構わないし、両面に設けても構わない。

[0057]

導電性微粒子分散物の塗布液としては、金属微粒子、金属酸化物微粒子、及び 金属窒化物微粒子から選択される少なくとも1種の微粒子を含有する塗布液が用 いられる。

上記金属微粒子としては、金、銀、銅、アルミニウム、鉄、ニッケル、パラジウム、プラチナ等の金属あるいはこれらの合金の微粒子が挙げられる。なかでも、銀及び銀の合金の微粒子が好ましく、特には耐候性の観点から、パラジウムと銀の合金が好ましい。パラジウムと銀の合金の場合にパラジウムの含有量は、5~30質量%が好ましい。パラジウム含有量が少ないと耐候性が悪く、パラジウム含有量が多くなると導電性が低下する。

金属微粒子の作成方法としては、低真空蒸発法による微粒子の作製方法や金属塩の水溶液を鉄(II)、ヒドラジン、ボロンハイドライド、ヒドロキシエチルアミン等のアミン等の還元剤で還元する金属コロイド作製方法が挙げられる。

金属酸化物の微粒子としては、 $I_{n_2O_3}$ 系(S_{n_4} などドープ品含む)、 $S_{n_2O_3}$ 名(S_{n_4} などドープ品含む)、 $S_{n_4O_4}$ 名($S_{n_4O_5}$ 名)、 $S_{n_4O_5}$ 名($S_{n_4O_5}$ 名)、 $S_{n_4O_5}$ 3、 $S_{n_4O_5}$ 3、 $S_{n_4O_5}$ 4、 $S_{n_4O_5}$ 4、 $S_{n_4O_5}$ 5、 $S_{n_4O_5}$ 6、 $S_{n_4O_5}$ 7、 $S_{n_4O_5}$ 7、 $S_{n_4O_5}$ 8、 $S_{n_4O_5}$ 9、 $S_{n_4O_5}$ 9 、 $S_{n_$

金属窒化物の微粒子としては、TiNなどの微粒子が挙げられる。

[0058]

これら導電性微粒子の平均粒径は、 $1.0 \sim 700$ n mが好ましく、 $2.0 \sim 300$ n mが更に好ましく、 $5.0 \sim 100$ n mが最も好ましい。粒径が大きすぎると、導電性微粒子による光の吸収が大きくなり、このために粒子層の光透過

率が低下すると同時にヘイズが大きくなり、また、これら導電性微粒子の平均粒径が1.0 nm未満の場合には、微粒子の分散が困難になること、微粒子層の表面抵抗が急激に大きくなることなどのため、本発明の目的を達成しうる程度の低抵抗値を有する導電膜(導電性微粒子層)を得ることができない。

[0059]

導電性微粒子層は、導電性微粒子を水を主体とする溶液あるいは有機溶剤等に 分散した塗料を基材に塗布して形成することができる。

塗布する前に、基材に、表面処理や下塗りを施すことができる。表面処理としては、例えばコロナ放電処理、グロー放電処理、クロム酸処理(湿式)、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線照射処理などが挙げられる。下塗り層の素材としては塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、(メタ)アクリル酸エステル、ビニルエステル等の共重合体或いはラテックス、ゼラチン等の水溶性ポリマーなどが挙げられるが特に限定はされない。

導電性微粒子の分散安定化のためには、水を主体とする溶液が好ましく、水と混合できる溶剤としてはエチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、ブチルアルコール、メチルセルソルブ、ブチルセルソルブ等のアルコールが好ましい。

導電性微粒子の塗布量としては、10乃至1000 m g/m 2 が好ましく、2070万至500 m g/m 2 がさらに好ましく、 $50\sim150$ m g/m 2 が最も好ましい。塗布量が少ないと導電性に劣り、塗布量が多いと光透過性に劣る。

[0060]

透明導電膜は、バインダーを含有していてもよいし、バインダーを含有せずに 実質的に導電性微粒子のみから形成されていてもよい。

バインダーを用いる場合、素材は特に限定されないが、親水性バインダー、疎水性バインダー、あるいは、ラテックスを用いることができる。親水性バインダーとしては、ゼラチン、ゼラチン誘導体、寒天、アルギン酸ソーダ、でんぷん、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸共重合体、無水マレイン酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどである。疎水性バインダーとしては

、セルロースエステル (例えば、ニトロセルロース、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース、メチルセルロース)、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルアクリレートなどを含むビニル系ポリマー、ポリアミド、ポリエステルなどのポリマーである。

[0061]

透明導電性膜の導電性や光透過性の向上のため、熱処理や水処理することができる。熱処理温度は、ポリマーフィルムの耐熱性によるが、150 \mathbb{C} 以下が好ましく、150 \mathbb{C} \mathbb

[0062]

熱処理の方法は、ウェッブ状態で加熱ゾーンを通しながら処理することが均一な処理ができて好ましい。加熱ゾーンの長さと搬送速度で滞在時間を調節することができる。またロール状のフイルムを恒温槽中で加熱することも可能であるが、熱伝導のバラツキを考慮した時間設定が必要になる。

[0 0 6 3]

また、熱処理に先立ち、透明導電性層膜を水洗等の水処理をすることで熱処理をさらに効率良くすることができる。水洗等の水処理は、通常の塗布方式による水だけの塗布、具体的にはディップコート塗布、ワイヤーバーによる水の塗布等があり、他にはスプレーやシャワーで水を透明導電性層に掛ける方法がある。透明導電性層に水をかけた後、過剰の水は必要に応じて、ワイヤーバー、ロッドバーで掻き取ったり、エアーナイフで掻き取ることができる。

$[0\ 0\ 6\ 4]$

これらの水処理により、熱処理後の透明導電性層の表面抵抗をさらに低下させることができ、加えて透過率の増加、透過スペクトルの平坦化、反射防止層を積層した後の反射率の低下に対する効果が顕著になる。

[0065]

透明導電膜を形成するための真空成膜法としては、「透明導電膜の新展開」シーエムシー、澤田 豊監修=月刊ディスプレイ」1999年9月号に記載の方法

を用いることができる。

成膜する金属酸化物としては $I_{n_2O_3}$ 系(S_{n_4} などドープ品、 $I_{n_2O_3}$ 名、 S_{n_4} の $S_$

[0066]

スパッタリング法などでポリマーフィルム上に成膜する際にはその表面をフッ素系樹脂、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、プロピレン系樹脂、ビニル系樹脂などの高分子や、 SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 などの無機物でコートすることが好ましい。また、高分子中に無機微粒子を分散してコートすることも好ましい。

コートする膜厚としては 2 n m以上 1 0 0 μ m以下が好ましく、さらに好ましくは 2 n m以上 5 0 μ m以下であり、特に好ましくは 2 n m以上 1 0 μ m以下である。

スパッタリング法により酸化インジウムを主として含む膜を製膜する場合には、インジウムを主成分とする金属ターゲット、または酸化インジウムを主成分とする焼結体であるターゲットを用いた反応性スパッタリングを行うことができる。反応の制御上、後者が好ましい。特に好ましくは酸化スズを含有する酸化インジウムであり、酸化スズを1質量%から20質量%含むのが望ましく、3質量%から12質量%含むのが特に望ましい。反応性スパッタリング法においてはスパッタリングガスとしては、アルゴンなどの不活性ガスを用い、反応性ガスとしては酸素を用いる。また、酸素の流量を制御する方法としてはプラズマエミッションモニター法で行うことが好ましい。放電形式には特に規定しないが、DCマグネトロンスパッタ、RFマグネトロンスパッタ、1対のターゲット間にAC電圧を印加する方法などが好ましい。成膜時の基板の温度は特に規定はないが、基板のガラス転移点以下で可能な範囲で加熱した方が膜強度は向上する傾向がある。

[0067]

透明導電膜が付与された基材の光透過率は、70%以上であることが好ましく、80%以上であることがさらに好ましく、90%以上であることが特に好まし

1,0

[0068]

透明導電膜の厚みは、ITOを用いた場合を例にとると、5~200 nmがよく、好ましくは7~150 nm、更に好ましくは10 nm~30 nmである。透明導電膜は、全面を電極として用いる場合と、全面電極形成後にレジスト形成およびエッチングを行ってパターン加工して用いる場合がある。

[0069]

タッチパネル部を構成する2枚の基板のうち固定基板としては、前記したようなガラス基板を用い、ガラス基板に透明導電膜を備えたフイルムを貼り合わせてもよいし、ガラス基板の代わりに透明導電膜を備えたポリマーフイルムを直接用いてもよい。また、これ以外にも、透明導電性を有する適当なシートであってもよい。可動基板には基板の少なくとも一方の面に透明導電膜を設けることが特に好ましい。勿論、透明導電膜を形成したフイルムを基板に貼り合わせてもよい。

[0070]

(液晶表示装置)

本発明のタッチパネルは、液晶表示装置の液晶セルの上に設置され、インナータイプタッチパネルとして使用され得るが、液晶表示装置以外にも、様々な表示装置と組み合わせて用いることができる。例えば、カソードレイチューブ(CRT)、プラズマディスプレイ(PDP)、フィールド・エミッション・ディスプレイ(FED)、無機ELデバイス、有機ELデバイスなどである。本発明のタッチパネルは、位相差板や円偏光板を用いているので、これら表示装置の外光の反射を低減することができる。この表示装置の中では、液晶表示装置の他に、無機EL、有機ELと組み合わせて用いるのが好ましい。

[0071]

液晶表示装置に用いられる液晶モードは特に限定されないが、TN(twisted nematic)型、STN(Super Twisted Nematic)型、HAN(Hybrid Aligned Nematic)型、OCB(Optically Compensated bend)型、ECB(Electricall y controlled birefringence)型、VA(Vertically Aligned)型または、GH(Guest Host)型であることが好ましい。

TN型液晶セルのツイスト角は、40乃至100°であることが好ましく、50乃至90°であることがさらに好ましく、60乃至80°であることが最も好ましい。液晶層の屈折率異方性(Δn)と液晶層の厚み(d)との積(Δn d)の値は、0.1乃至 0.5μ mであることが好ましく、0.2乃至 0.4μ mであることがさらに好ましい。

偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエン系 偏光膜がある。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコ ール系フイルムを用いて製造する。偏光膜の偏光軸は、フイルムの延伸方向に垂 直な方向に相当する。

反射型液晶表示装置は、印加電圧が低い時に明表示、高い時に暗表示であるノーマリーホワイトモードでも、印加電圧が低い時に暗表示、高い時に明表示であるノーマリーブラックモードでも用いることができる。ノーマリーホワイトモードの方が好ましい。

[0072]

【実施例】

以下に、本発明の実施例を記載するが、本発明はこれらの実施例に限定される ものではない。

[0073]

[実施例1]

(保護フイルムの作製)

室温において、平均酢化度 59.7%のセルロースアセテート 120重量部、トリフェニレンホスフェート 9.36重量部、ビフェニルジフェニルホスフェート 4.68重量部、メチレンクロリド 538.2重量部、メタノール 46.8重量部を混合して溶液(ドープ)を作製した。得られたドープを、ステンレス製バンド上に流延し、自己支持性を持つまでフイルムを乾燥した後バンドから剥ぎ取った。このフイルムを 120 $\mathbb C$ 、 30 分乾燥した。

このようにして得られたフイルムの厚みは102μmであった。

[0074]

(ハードコート層)

(ハードコート用素材の作製)

(開環重合性基含有化合物 A の合成)

メチルエチルケトン(MEK) $2.75\,\mathrm{ml}$ を窒素気流下、 $6.0\,\mathrm{C}$ で1時間攪拌後、V-6.5(和光純薬製重合開始剤) $0.5\,\mathrm{g}$ をMEK8. $3\,\mathrm{ml}$ に溶解したものを全量添加した。その後、グリシジルメタクリレート($5.0\,\mathrm{g}$)を $2\,\mathrm{th}$ 間かけて滴下し、滴下終了後、V-6.5($0.5\,\mathrm{g}$)のMEK($8.3\,\mathrm{ml}$)溶液を添加し、 $2\,\mathrm{th}$ 間反応させた。その後、反応温度を $8.0\,\mathrm{C}$ として $2\,\mathrm{th}$ 間反応させ、反応終了後、室温まで冷却させた。得られた反応溶液をヘキサン $1.0\,\mathrm{L}$ に $1\,\mathrm{th}$ 間かけて滴下し、沈殿物を $3.5\,\mathrm{C}$ 、 $8\,\mathrm{th}$ 間減圧乾燥し、開環重合性基含有化合物 A を $4.5\,\mathrm{g}$ 得た。

[0075]

(無機架橋微粒子分散液の調製)

セラミックコートのベッセルに各試薬を以下の量を計量した。

メチルイソブチルケトン

2 3 4 g

アニオン性官能基含有表面処理剤 S-6(X=H)

3 6 g

 $H_2C = C$ (X) COO ($C_5H_{10}COO$) ₂H

アルミナC (日本アエロジル(株)社製 平均粒径:13 nm) 180 g

上記混合液をサンドミル(1/4 Gのサンドミル)にて1600 r p m、10 時間微細分散した。メディアは1 m m ϕ のジルコニアビーズを1400 g 用いた。分散後、ビーズを分離し、表面修飾した無機架橋微粒子分散液を得た。

[0076]

(ハードコート液の調製)

エチレン性不飽和基含有化合物と開環重合性基含有化合物Aとラジカル重合開始剤(イルガキュア184(チバガイギー社製))とカチオン重合開始剤(UVI-6990(ユニオンカーバイド日本(株)製)をメチルイソブチルケトン/メチルエチルケトン混合溶液(1/1)に溶解後、無機架橋微粒子分散液の混合液を添加し、30分間攪拌し、ハードコート液を作製した。なお、エチレン性不飽和基含有化合物と開環重合性基含有化合物および架橋微粒子し、エチレン性不飽和基含有化合物と開環重合性基含有化合物および架橋微粒子

の混合比は表1記載の比率になるように調整した。

重合開始剤は、エチレン性不飽和基含有化合物と開環重合性基含有化合物の総質量に対し、ラジカル重合開始剤とカチオン重合開始剤を2.9%ずつ添加した。なお、開環重合性基含有化合物を含まない場合はラジカル重合開始剤のみを5.8%添加した。

[0077]

(ハードコート層付き保護フイルムの作製)

上記にて作製した保護フイルムを用い、その表面にグロー放電処理した後、上記にて作製したハードコート液を表 1 記載の膜厚になるようにワイヤーバーで塗布、120 ℃で2 分乾燥し、750 m J / c m 2 の紫外線照射後、120 ℃、10 分加熱することによって、ハードコート層付き保護フイルムを作製した。

[0078]

(位相差板の作製)

室温において、平均酢化度59.5%のセルロースアセテート100重量部、トリフェニルホスフェート7.8重量部、ビフェニルジフェニルホスフェート3.9重量部、下記のレターデーション上昇剤1.32重量部、メチレンクロリド587.69重量部、メタノール50.85重量部を混合して、溶液(ドープ)を調製した。

[0079]

【化1】

[0080]

得られたドープを、製膜バンド上に流延し、室温で1分間乾燥後、45℃で5分間乾燥させた。乾燥後の溶剤残留量は30質量%であった。セルロースエステルフイルムをバンドから剥離し、120℃で10分間乾燥した後、130℃で流

延方向とは平行な方向に実倍で1.34倍に延伸した。延伸方向と垂直な方向は、自由に収縮できるようにした。延伸後、120℃で30分間乾燥した後、延伸フイルムを取り出した。延伸後の溶剤残留量は0.1質量%であった。

得られたポリマーフィルムフィルム(PF-1)の厚さは、 113μ mであり、エリプソメーター(M-150、日本分光(株)製)を用いて、波長450 nm、550 nmおよび590 nmにおけるレターデーション値(Re)を測定したところ、それぞれ、125. 2 nm、137. 8 nmおよび141. 1 nmであった。従って、このセルロースエステルフイルムは、広い波長領域で $\lambda/4$ を達成していた。

[0081]

(透明導電膜付き位相差板の形成)

上記位相差板を巻取り型のスパッタリング装置にセットして、真空槽を1.2m P a の圧力まで排気した後、A r + O₂混合ガス(O₂= 1.5%)を導入し、圧力を 0.25 P a に調整した後、基板温度を 120 C、投入電力密度 1 W/c m 2 にて、D C スパッタリングを行ない、厚み 21 n mの 1 n 2 O₃系の透明導電膜を形成した。

このようにして得られた透明導電膜付き位相差フイルムの透明導電膜側の表面抵抗率を、4端子法にて測定した結果、 $406\Omega/\square$ であり、光の透過率は88%であった。

得られた透明導電膜付き位相差板についてエリプソメーター(M-150、日本分光(株)製)を用いて、波長450 nm、550 nm、および590 nmにおけるレターデーション値(Re)を測定したところ、それぞれ、125.2 nm、137.8 nm、141.1 nmであった。したがって、透明導電膜を付けてもなお広い波長領域で $\lambda/4$ を達成していた。

さらに、アッベ屈折率計による屈折率測定と、レターデーションの角度依存性

[0082]

(可動基板の作製)

透明導電膜付き位相差板の透明導電膜を設けていない側に偏光膜及び保護フィルムをこの積層順序になるように貼り付けた。位相差板の延伸方向(遅相軸方向と平行)と偏光膜の透過軸方向とのなす角は 45° とした。このようにして、可動基板を作製した。さらにこの可動基板をシャープ(株)製ザウルスMI-C1の下部基板寸法 $84\text{mm}\times64\text{mm}$ にカットした。このときの可動基板の重さは1.56g、厚みは $225\mu\text{m}$ であった。

なお、ここで偏光膜は、厚さ 75μ mのPVAフイルム(平均重合度約1700、ケン化度99.9%以上)に一軸延伸を施し(延伸倍率5倍)、緊張状態を保ったまま、ヨウ素及びヨウ化カリウムを含む水溶液(ヨウ素/ヨウ化カリウム/水=6/7.5/100(重量比))に300秒浸漬した。250の純水で200秒水洗した後、500で乾燥してPVA系偏光膜を得た。

また、保護フイルムは、ハードコート層を設けていないが側の面を鹸化処理し、その面を偏光膜と貼り合わせた。この貼り合わせ工程は、位相差板と偏光膜との貼り合わせと同時に、かつ偏光膜を染色・延伸し作製した後、引き続き一貫した工程で行った。

保護フイルムの鹸化処理は、1.5N NaOH水溶液を調製し、保護フイルム及び位相差板の偏光膜と貼り合わせる面側にそれぞれ180秒間ケン化処理し、その後水洗、中和処理を施した。

[0083]

(タッチパネルの作製)

片面の表面抵抗率が400Ω/□の透明導電膜(ITO)が付いた0.7mm 厚みのガラス板を用意し、表面に1mmピッチのドットスペーサーと両端部に銀 電極を印刷した。また、上記可動基板である透明導電膜付き位相差板面の両端に 銀電極を印刷し、それぞれ、上記透明導電ガラス板と、透明導電膜同士が対向す るように接着し、同時にフレキシブル電極を取り付けた。この際、両基板の周囲 に 100μ m厚の絶縁性貼り合せ剤を挟んだ。このようにしてタッチパネルを作 製した。

[0084]

(タッチパネル付き反射型液晶表示装置の作製)

TN型液晶セルを使用した、タッチパネル付き反射型液晶表示装置(パワーザウルスMI-C1、シャープ(株)製)に設けられているタッチパネル部を取り外し、偏光板と位相差板を剥がし、上記で作製したタッチパネルを取り付けた。

[0085]

以上作製したハードコート層付き保護フイルムの透過率、ヘイズ及び鉛筆硬度 ;タッチパネルの動作性;タッチパネルの反射率(白表示と黒表示)及びコント ラストの評価を下記する方法で評価した。

結果を表1に示した。なお、表1におけるDPHAは、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート/ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(日本化薬(株)製)である。

[0086]

「実施例2]

ハードコート層の膜厚を表1の通りに変更する以外は、実施例1と同様の方法で、タッチパネル付き反射型液晶表示装置を作製した。

実施例1と同様にそれぞれの項目について評価を行った。結果を表1に示した

[0087]

「実施例3]

(ハードコート層塗布液 (h-1) の調製)

メチルエチルケトン(MEK)中にグリシジルメタクリレートを溶解させ、熱重合開始剤を滴下しながら80で2時間反応させ、得られた反応溶液をヘキサンに滴下し、沈殿物を減圧乾燥して得たポリグリシジルメタクリレート(ポリスチレン換算分子量は12, 000)をメチルエチルケトンに50質量%濃度になるように溶解した溶液100質量部に、トリメチロールプロパントリアクリレー

ト(ビスコート#295;大阪有機化学工業(株)製)150質量部と光ラジカル重合開始剤(イルガキュア184、チバガイギー社製)6重量部と光カチオン重合開始剤(ロードシル2074、ローディア社製)6質量部を30質量部のメチルイソブチルケトンに溶解したものを撹拌しながら混合し、ハードコート層塗布液を作製した。

[0088]

(ハードコート層付き保護フイルムの作製)

表1に記載の基材フイルムをグロー放電処理した後、上記のハードコート層塗 布液を表1の添加比率、膜厚になるようにワイヤーバーで塗布・乾燥し、紫外線 照射しハードコート付き保護フイルムを作製した。

(透明導電膜付き位相差板の作製)

実施例1にて作製した位相差板に、実施例1と同様の方法で透明導電膜を付与 し、透明導電膜付き位相差板を作製した。

(可動基板の作製)

実施例1と同様の方法で、可動基板を作製した。

(タッチパネルの作製)

実施例1と同様の方法で、タッチパネルを作製した。

(タッチパネル付き反射型液晶表示装置の作製)

実施例1と同様の方法で、タッチパネル付き反射型液晶表示装置を作製した。

[0089]

実施例1と同様にそれぞれの項目について評価を行った。結果を表1に示した

[0090]

[実施例4]

ハードコート層の膜厚を表1の通りに変更する以外は、実施例3と同様の方法で、タッチパネル付き反射型液晶表示装置を作製した。

実施例1と同様にそれぞれの項目について評価を行った。結果を表1に示した

[0091]

[実施例5]

(ハードコート層用塗布液 h-2の調整)

ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールへキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製) 306 重量部を、16 重量部のメチルエチルケトンと 220 重量部のシクロへキサノンの混合溶媒に溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤(イルガキュア 907、チバガイギー社製) 7.5 重量部を加え、溶解するまで攪拌した後に、450 重量部のMEK-ST(平均粒径 10~20 nm、固形分濃度 30 質量%のSiO2ゾルのメチルエチルケトン分散物、日産化学(株)製)を添加し、撹拌して混合物を得、孔径 30 μmのポリプロピレン製フィルター(PPE-03)で濾過してハードコート層用塗布液 10 を調製した。

[0092]

(ハードコート層付き保護フイルムの作製)

表1に記載の基材フイルムをグロー放電処理した後、上記のハードコート層塗 布液を表1の添加比率、膜厚になるようにワイヤーバーで塗布・乾燥し、紫外線 照射しハードコート層付き保護フイルムを作製した。

[0093]

(透明導電膜付き位相差板の作製)

実施例1にて作製した位相差板に、実施例1と同様の方法で透明導電膜を付与 し、透明導電膜付き位相差板を作製した。

(可動基板の作製)

実施例1と同様の方法で、可動基板を作製した。

(タッチパネルの作製)

実施例1と同様の方法で、タッチパネルを作製した。

(タッチパネル付き反射型液晶表示装置の作製)

実施例1と同様の方法で、タッチパネル付き反射型液晶表示装置を作製した。

[0094]

実施例1と同様にそれぞれの項目について評価を行った。結果を表1に示した

[0095]

「実施例6]

ハードコート層の膜厚を表1の通りに変更する以外は、実施例1と同様の方法で、タッチパネル付き反射型液晶表示装置を作製した。

実施例1と同様にそれぞれの項目について評価を行った。結果を表1に示した

[0096]

「比較例1]

ハードコート層を設けない以外は実施例1と同様の方法でタッチパネル付き反射型液晶表示装置を作製した。実施例1と同様にそれぞれの項目について評価を 行った。結果を表1に示した。

[0097]

「比較例2]

TN型液晶セルを使用した市販のタッチパネル付き反射型液晶表示装置(パワーザウルスMI-С1、シャープ(株)製)について、それぞれの項目について評価を行った。なお、フイルムの透過率、ヘイズ、鉛筆硬度については、表面のハードコート付きプラスチックフィルム(ポリエチレンテレフタレートフィルム)を上記装置から剥がし、評価を行った。結果を表1に示した。

[0098]

「比較例3]

ハードコート層を設けない以外は、実施例1と同様の方法で可動基板を作製した。この上部に粘着剤を介し、実施例1で作製したハードコート付き保護フイルムを貼り合わせ、さらにシャープ(株)製ザウルスMI-C1の下部基板の寸法 8 4 mm×6 4 mmにカットした。

このときの可動基板の重さは2.26g、厚みは350μmであった。

[0099]

(評価方法)

・ハードコート層付き保護フイルムの透過率、ヘイズの評価 ハードコート層付き保護フイルムの透過率、ヘイズの測定は、ヘイズ計(10 01DP型、日本電色工業(株)製)を用いて測定した。

[0100]

・鉛筆硬度の評価

[0101]

・タッチパネルの動作性確認および光学特性(反射率及びコントラスト)の評価 タッチパネル付き反射型液晶表示装置の動作確認を行った。評価は下記の2段 階表示とした。

良好:ポリアセタールペン((株)パイロット製ぺんとぴあ等)により、タッチパネル表示部

にタッチし、応答する

不良:ポリアセタールペンにより、タッチパネル表示部にタッチし、応答しない

また、測定機(CM-2002 ミノルタ(株)製)を用いて、黒表示反射率 、白表示反射率を測定し、コントラスト(白表示反射率/黒表示反射率)を算出 した。

[0102]

【表 1】

	ハードコート層	ハードコート層付き保護フイルム	7										
	基材フイルム		架樹生基含有化合物 (混合比:質量%)		無機架橋微	硬化後ハー	ハードコート付 フイルム諸特性	ハードコート付き保護 フイルム諸特性	Lance .	サックナッキ パ	日夜天	用表示方字的	コントラス ト (白表示 万射率/期
	基材フイルム 種類	基材フイルム 膜厚 (μm)	エチレン性不飽和 基含有化合物	開環重合性 基含有化合 物	粒子充填率 (体積%)	ドコート膜 厚 (μm)	透過率 %	× × × ×	鉛筆硬度	動作性	8	8	表示反射率)
実施例1	トリアセチルセ	701	DPHA (65)	A (35)	12.8	17	93	9.0	3Н	良好	10.5	4.9	2.14
実施例2	トリアセチルセルロース	701	DPHA (70)	A (30)	12.8	39	35	9.0	4 H	良好	10.3	5	2.06
実施例3	トリアセチルセルロース	102	h-1		I	17	93	0.5	3 Н	良好	10.3	4.9	2.1
実施例4	トリアセチルセルロース	102	h-1		1	39	26	0.7	4 H	良好	10.4	4.9	2.12
実施例5	トリアセチルセルロース	102	р-2		6.1	3	93	0.4	2 H	良好	10.3	4.9	2.1
実施例6	トリアセチルセルロース	102	h-2		6.1	10	93	0.5	3н.	良好	10.4	4.9	2.12
比較例1	トリアセチルセルロース	102	-	-	_	ł	93	0.4	В	良好	10.7	4.7	2.28
比較例2	ポリエチレンテ	ポリエチレンテレフタレート+ハードコート	ハードコート				68	8.0	н	良好	20.2	15	1.35
比較例3	トリアセチル セルロース (2枚)	102 × 2	1	ı	·	1	88	1.0	2 Н	良好	10.2	5.2	1.96

[0103]

表1に示される結果から、本発明のタッチパネルは良好な動作性及びコントラストを有しつつ、高硬度であり、優れた耐擦傷性を有することが明らかである。

[0104]

【発明の効果】

本発明のインナータイプタッチパネルは、良好な動作性及びコントラストを有しつつ、高硬度であり、優れた耐擦傷性を有する。また、このインナータイプタッチパネルを備えた液晶表示装置は、良好な動作性を有し、コントラストが良好で視認性に優れ、耐擦傷性に優れる。

また、本発明の上記インナータイプタッチパネルは、偏光板の保護フイルムとしてセルロースエステルフイルムを使用し、ハードコート層を設けることで、良好な表面硬度を有する結果となり、その製造の際に、通常の偏光膜と保護膜とを貼り合せる偏光板貼り合わせ工程を使用することができ、工程面、コスト面で好適である。

【図面の簡単な説明】

図1

本発明のインナータイプタッチパネルの一例の構成を示す概略断面図である。

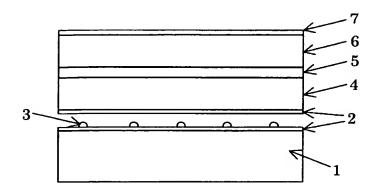
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 透明導電膜
- 3 ドットスペーサー
- 4 位相差板
- 5 偏光膜
- 6 保護フイルム
- 7 ハードコート層

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】耐擦傷性を改善したインナータイプタッチパネルおよびこのパネルを用いた表示装置を提供する。

【解決手段】透明導電膜付き基板2枚を透明導電膜同士が対向するように配置してなるタッチパネルの可動基板が偏光膜を有し、かつ表示装置の視認面上に配置されて用いられるインナータイプタッチパネルの製造方法であって、可動基板の視認側基材に少なくともハードコート層を付与したセルロースフイルムを用い、該フイルムと他の可動基板を構成する基材とを位相差板を介してインラインで貼り合せる工程を有することを特徴とする方法でインナータイプタッチパネルを製造する。

【選択図】 なし

特願2002-205972

出願人履歴情報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所

氏 名

1990年 8月14日

新規登録

神奈川県南足柄市中沼210番地

富士写真フイルム株式会社